Technische Grundsätze bei der Instandsetzung von Trinkwasserbehältern aus Beton

Basic technical principles for repairing concrete drinking water supply tanks

Übersicht

In den letzten 20 bis 30 Jahren wurden in Deutschland und in einigen Nachbarländern Dünnschichtmörtel in Trinkwasserbehältern verwendet, die nicht ausreichend dauerhaft waren. Die meist weißen, anfangs sehr ästhetisch wirkenden Mörtelflächen erweichten schon nach ein bis zwei Jahren flächig oder fleckig. Die aufgeweichten Bereiche waren in der Regel oberflächlich braun verfärbt. Da diese Korrosionserscheinungen die Eignung zementgebundener Baustoffe für den Trinkwasserbereich in Frage stellten, wurden deren Ursachen im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf untersucht und geklärt. Daraus hergeleitete Anforderungen des DVGW werden dafür sorgen, dass alle zementgebundenen Auskleidungsmörtel im Trinkwasserbereich zukünftig nicht nur hygienisch einwandfrei, sondern auch dauerhaft sein werden.

Abstract

During the last 20 to 30 years thin layer mortar of inadequate durability has been used in drinking water tanks in Germany and some neighbouring countries. The mortar surfaces, which were usually white and were initially very aesthetically pleasing, became soft in spots or in whole areas after only one to two years. As rule the surfaces of the weakened areas were brown. These corrosion phenomena call into question the suitability of cement-bonded building materials for the drinking water sector so the causes were investigated and clarified at the Research Institute of the Cement Industry in Düsseldorf. The DVGW (German Gas and Water Association) specifications derived from this will ensure that all cement-bonded facing mortar in the drinking water sector will in future be not only hygienically unobjectionable but also durable.

1 Ausgangslage

Trinkwasser ist ein unersetzliches Lebensmittel. Die Voraussetzung für die Entwicklung menschlicher Siedlungsformen ist daher immer eine intakte Trinkwasserversorgung gewesen. Hydraulisch gebundene Baustoffe haben ihre Leistungsfähigkeit im Bereich der Trinkwasserversorgung seit Jahrhunderten bewiesen [1, 2]. Ausdruck findet diese hohe Leistungsfähigkeit in den verschiedenen, bis heute noch in gutem Zustand erhaltenen, römischen Aquädukten aus Kalk mit hydraulischen Bestandteilen. Bis heute besteht ein großer Teil der wasserberührten Flächen in den Anlagen zur Trinkwasserversorgung aus zementgebundenen Baustoffen, wie z.B. Zementmörtelauskleidungen in Druckrohren aus Guss und Stahl, beschichtete und unbeschichtete Trinkwasserbehälter aus Beton.

Damit die Qualität sowohl des Trinkwassers und als auch der Bauteile sichergestellt wird, müssen die wasserberührten Oberflächen in Trinkwasserbehältern hygienische und technische Anforderungen erfüllen. Während die hygienischen Anforderungen in Deutschland in den DVGW-Arbeitsblättern W 347 [3] und W 270 [4] allgemein geregelt sind, wurden wichtige technische Anforderungen an die wasserberührten Oberflächen bisher nur an Betonoberflächen gestellt (siehe DVGW Arbeitsblatt W 311 [5] und Merkblatt W 312 [6]). So wird eine ausreichende Dauerhaftigkeit des Betons durch die Begrenzung des Wasserzementwerts auf w/z = 0,55 (zukünftig w/z = 0,50) erreicht. Mit den gestellten Anforderungen darf für unbeschichtete Betonoberflächen eine instandsetzungsfreie Nutzungsdauer von über 50 Jahren erfahrungsgemäß erwartet werden, wenn das Trinkwasser, das mit der Betonoberfläche im ständigen Kontakt steht, der Qualitätsvorschrift der Trinkwasserverordnung [7] entspricht.

Sollten die Oberflächen während vieler Betriebsjahre zunehmend rau und weniger reinigungsfreundlich geworden sein, so lässt sich der gewünschte Soll-Zustand durch eine Zementmörtelauskleidung wiederherstellen. Von dieser wird wiederum eine jahrzehntelange, instandsetzungsfreie Gebrauchsfähigkeit erwartet.

1 Initial situation

Drinking water is an essential foodstuff. An intact drinking water supply has therefore always been the basic requirement for the development of a human settlement. Hydraulically-bonded building materials have proved their effectiveness in the drinking water supply sector for centuries [1, 2]. This excellent effectiveness can be seen in the various Roman aqueducts made of lime with hydraulic constituents which even now are in good condition. So far most of the surfaces in contact with water in the plants for drinking water supply have consisted of cement-bonded building materials such as cement mortar linings in pressure pipes made of cast iron and steel, and coated and uncoated drinking water reservoirs made of concrete.

To ensure the quality of the drinking water as well as of the components the surfaces in contact with the water in the drinking water reservoirs must fulfil certain hygienic and technical requirements. In Germany the general rules for the hygienic requirements are laid down in the DVGW (German Gas and Water Association) Worksheets W 347 [3] and W 270 [4] while important technical requirements for the surfaces in contact with water have so far only been set for concrete surfaces (see DVGW Worksheet W 311 [5] and the Code of Practice W 312 [6]). Adequate durability of the concrete, for example, is achieved by limiting the water/cement ratio to w/c = 0.55 (in future w/c = 0.50). Experience shows that if the requirements are met then a maintenance-free service life of over 50 years can be expected for uncoated concrete surfaces provided that the drinking water in constant contact with the concrete surfaces complies with the quality regulations of the Drinking Water Regulations [7].

If, after many years in operation, the surfaces should become increasingly rough and less easy to clean then the desired condition can be re-established by a cement mortar facing. This in turn should give decades of maintenance-free serviceability. The DVGW Worksheets W 311 [5] and W 312 [6] contain provisions for surface repairs with cement-bonded mortars which can



Bild 1: Fleckenförmig korrodierte Mörteloberflächen in zwei Trinkwasserbehältern. Die Beschichtung rechts ist nach rd. 10 Jahren fast vollständig weggelöst. Figure 1: Brown-spot-corrosion on mortar coatings in two drinking water reservoirs. The coating shown on the right has been almost completely destroyed after about 10 years.

In den DVGW-Arbeitsblättern W 311 [5] und W 312 [6] sind Oberflächeninstandsetzungen mit zementgebundenen Mörteln, die gespachtelt, geputzt oder gespritzt werden können, vorgesehen. Vergleichbare Qualitätsanforderungen wie für Beton fehlten allerdings bislang für Mörtel. Solange klassische Zementmörtel in bewährter Weise aufgetragen wurden, ergaben sich daraus keine Nachteile. Mit der zunehmenden Verwendung von kunststoffmodifizierten Mörteln änderte sich dies allerdings. So werden seit rd. 30 Jahren die wasserberührten Oberflächen von Trinkwasserbehältern auch mit Mörteln beschichtet, die im DVGW Arbeitsblatt W 311 [5] als "kunststoffhaltige Spezialputze auf Zementbasis" bezeichnet werden. Diese meist weiß ausgeführten Mörtel werden in geringer Dicke (< 3 mm) mit weicher fließfähiger Konsistenz im Nassspritzverfahren aufgebracht. Die Förderung erfolgt mit einer Schneckenpumpe im Dichtstrom. An der Düse wird der Mörtel dann mit Treibluft aufgerissen und tröpfchenförmig über die Wand gesprüht.

An diesen speziellen Beschichtungsmaterialien wurden seit 1975 immer wieder auffällige Korrosionsformen beobachtet [8]: Ausgehend von kleinen, rd. 1 mm bis 2 mm großen Vertiefungen in der Beschichtung bilden sich zunehmend breiter werdende, kreisförmige braune Flecken. Die Beschichtung ist in diesen verfärbten Bereichen soweit aufgeweicht, dass sie leicht mit der Hand abgekratzt werden kann. Neben dieser besonders auffälligen Korrosionserscheinung erweichten einige dieser Beschichtungen auch großflächig (Bild 1).

Obwohl nur eine ganz bestimmte Gruppe von Instandsetzungsmörteln von den Schäden betroffen war, hat diese spezielle Korrosionsform zu einer starken Verunsicherung der Wasserversorgungsunternehmen in Bezug auf zementgebundene Baustoffe geführt. Im Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ), Düsseldorf, wurden in einem Forschungsvorhaben mit finanzieller Förderung durch die Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches (DVGW) die Ursachen für den mangelhaften Hydrolysewiderstand dieser Mörtelgruppe untersucht und festgestellt. Aus den Ergebnissen des Projekts sollten:

- alle Einflussgrößen, die f
 ür eine mangelhafte Dauerhaftigkeit mitverantwortlich sein k
 önnen (Art des Betonuntergrunds, Applikationstechnik) ermittelt werden und
- technische Anforderungen an die Planung und Ausführung abgeleitet werden, bei deren Erfüllung eine ausreichende Dauerhaftigkeit zu erwarten ist.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Korrosion von Zementstein in Wasser

Feststoffe sind Umwandlungs- und Lösungsprozessen durch Reaktionen mit ihrer Umwelt unterworfen. Handelt es sich bei diesen Prozessen um zerstörende Reaktionen, spricht man allgemein von Korrosion. Die Anwesenheit von Wasser ist für chemische be stopped, plastered or sprayed. However, there have not yet been any quality requirements for mortar comparable with those for concrete. Provided classical cement mortar was applied in a proven manner then there were no adverse effects. However, this situation changed with the increasing use of synthetically modified mortars. For example, for about 30 years the surfaces of drinking water reservoirs in contact with water have also been coated with mortars that are designated in the DVGW worksheet W 311 [5] as "cement-based special plasters containing synthetic materials". These usually white mortars are applied in small thicknesses ($\leq 3 \text{ mm}$) with soft flowable consistency using the wet-spray process. Densephase transport with a screw pump is used. The mortar is broken up at the nozzle by the motive air and sprayed over the wall in the form of droplets.

Conspicuous forms of corrosion have been observed repeatedly with these special coating materials since 1975 [8]. Circular brown spots, which start from small depressions about 1 mm to 2 mm in size in the coating, are formed and become increasingly large. The coating is softened in these discoloured regions to such an extent that it can be scraped away easily by hand. In addition to this particularly conspicuous form of corrosion some of these coatings have also become softened over large areas (Figure 1).

Although only one very specific group of repair mortars was affected by the damage this particular form of corrosion has led to a considerable feeling of insecurity among the water supply companies with respect to cement-bonded building materials. The causes of the defective hydrolysis resistance of this group of mortars was investigated and established at the FIZ (Research Institute of the Cement Industry), Düsseldorf, in a research project supported financially by the DVGW. The project was intended to:

- determine all the influencing variables that could be responsible for the defective durability (type of concrete base, application technology), and
- derive technical requirements for the design and execution which, when fulfilled, should be expected to produce adequate durability.

2 Current state of knowledge

2.1 Corrosion of hardened cement paste in water

Solids are subject to transformation and dissolving processes through reactions with their surroundings. If these processes involve destructive reactions then they are generally referred to as corrosion. The presence of water is often a basic requirement for chemical corrosion processes. If the aggregates used in the mortar or cement are strong, impermeable and, above all, insoluble and inert, then the durability of cement-bonded building materials depends predominantly on the properties of the hardened cement paste. This is a porous, inorganic, solid that under normal conditions contains a highly concentrated pore solution in equilibKorrosionsprozesse häufig eine Voraussetzung. Wenn die im Mörtel oder Beton verwendeten Gesteinskörnungen fest, dicht und vor allem unlöslich und inert sind, hängt die Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe überwiegend von den Eigenschaften des Zementsteins ab. Bei diesem handelt es sich um einen porösen anorganischen Feststoff, der unter normalen Bedingungen eine hochkonzentrierte Porenlösung enthält, die mit den einzelnen Mineralphasen des Zementsteins im Gleichgewicht steht [9, 10].

Der in der Porenlösung im Wesentlichen auf die Hydroxide des Natriums, Kaliums und Calciums zurückzuführende hohe pH-Wert (pH 12 bis 14) ist eine thermodynamische Voraussetzung für die Stabilität der Zementsteinphasen [9]. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten ist Zementstein in reinem Wasser nicht beständig, da zwischen seiner hochkonzentrierten Porenlösung und dem Wasser ein Konzentrationsgradient besteht, der zu einer Ionendiffusion (Auslaugung) in das anstehende Wasser führt. Als unmittelbare Folge dieser Konzentrationserniedrigung folgt die Lösung der Zementsteinphasen. Dieser Prozess, bei dem calciumhaltige, silikatische, aluminatische und/oder ferritische Feststoffphasen durch Wasserstoffionen des dissoziierten Wassers in ihre basischen und sauren Bestandteile zerlegt werden, wird als hydrolytische Korrosion bezeichnet.

2.2 Korrosionshemmende Reaktionen

2.2.1 Inkongruente Korrosion

Die Tatsache, dass massive Bauteile aus zementgebundenen Baustoffen dennoch in Kontakt mit natürlichem Wasser dauerhaft sind, ist zum einen auf die inkongruente Korrosion der Zementsteinphasen zurückzuführen. Diese mindert die Korrosionsgeschwindigkeit sehr stark. Inkongruent bedeutet in diesem Zusammenhang, dass nicht alle durch die Korrosionsreaktion freigesetzten Komponenten gut löslich und mobil sind. So führt die Korrosion der silikatischen, aluminatischen und/oder ferritischen Zementsteinphasen zur Freisetzung und Lösung der alkalischen Anteile (Calcium- und Hydroxidionen), während die sauren Anteile des Siliziums, Aluminiums und Eisens als schwerlösliche, amorphe und wasserhaltige Hydroxidgele im Wesentlichen auf der Mineral- bzw. Bauteiloberfläche zurückbleiben. Durch chemische Kondensationsvorgänge werden diese Gele im Laufe der Zeit noch stabilisiert [11].

Diese inkongruente Korrosion vermindert, wie folgend erläutert wird, die Korrosionsgeschwindigkeit: In Bild 2 ist schematisch das Konzentrationsprofil eines inkongruenten Lösungsprozesses zum Zeitpunkt t (t \neq 0) für eine aus den Komponenten A (mobil) und B (immobil) aufgebauten Matrix AB dargestellt. Aus dem Feststoff wird oberflächlich die leichtlösliche und mobile Komponente A herausgelöst, sodass der Feststoff von der Oberfläche aus an A verarmt. Mit fortschreitender Korrosion muss die Komponente A einen Bereich durchwandern, der mit der nicht löslichen Komponente B angereichert ist. Die Korrosionskinetik, die zu Beginn des Prozesses eine Funktion der Lösungsgeschwindigkeit der Komponente A ist, wird zunehmend durch den langsameren Diffusionsprozess bestimmt. Bei einem solchen diffusionskontrollierten Prozess verläuft der Lösungsfortschritt nur ungefähr proportional zur Wurzel aus der Zeit. Demzufolge verlangsamt sich der Prozess also mit der Zeit zunehmend.

2.2.2 Carbonatschicht-Bildung

Außer der inkongruenten Korrosion hemmt noch eine weitere Reaktion die Zementsteinkorrosion. Sobald Wasser mit einem zementgebundenen Baustoff in Kontakt tritt, wird der pH-Wert des anstehenden Wassers durch OH-Ionen aus der Porenlösung an der Baustoffoberfläche in einen alkalischen, calciumcarbonatabscheidenden Bereich verschoben. Infolge dieser Verschiebung bildet sich spontan eine geschlossene, fest sitzende und die Hydrolyse hemmende Calciumcarbonatschicht (Bild 3). Im Trinkwasser, das anforderungsgemäß im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steht [7, 13, 14], stellt diese Carbonatschicht für den Mörtel oder Beton einen Langzeitkorrosionsschutz dar.

In Wasser mit nennenswerten Gehalten an kalkangreifender Kohlensäure ist das gefällte, in normalem Wasser schwer lösliche Calciumcarbonat (bei 20 °C lösen sich 1,4 mg/l) jedoch nicht mehr langfristig stabil und reagiert mit weiterer Kohlensäure zum



Hydrolyse von C-S-H: Erniedrigung des Ca/Si-Mol-Verhältnisses durch Ca²⁺-Freisetzung / Hydrolysis of C-S-H: the Ca/Si molar ratio is lowered by release of Ca²⁺:

mCaO x SiO₂ x yH₂O + 2zH⁺ \rightarrow (m-z)CaO x SiO₂ x yH₂O + zCa²⁺ + zH₂O.

CaO entspricht der mobilen Komponente A und SiO₂ der immobilen Komponente B. Nach Abgabe des gesamten Ca²⁺ gemäß / CaO corresponds to the mobile component A and SiO₂ to the immobile component B. After all the Ca²⁺ has been released in accordance with:

 $\mathsf{mCaO} \ \mathsf{x} \ \mathsf{SiO}_2 \ \mathsf{x} \ \mathsf{yH}_2\mathsf{O} + 2\mathsf{mH}^+ \longrightarrow \mathsf{mCa}^{2+} + \mathsf{mH}_2\mathsf{O} + (\mathsf{SiO}_2 \ \mathsf{x} \ \mathsf{yH}_2\mathsf{O})_{(\mathsf{amorph})}$

ist C-S-H vollständig in amorphes, wasserhaltiges Kieselgel

 $(SiO_2 \times yH_2O)_{(anorpho)}$ und gelöstes Calcium (Ca²⁺) zersetzt / the C-S-H is completely decomposed introb amorphous, water-containing, silica gel (SiO₂ × yH₂O)_(amorphous) and dissolved calcium (Ca²⁺).

Bild 2: Schematische Darstellung der inkongruenten Korrosion (oben, [12]) und chemische Umsetzung auf die Hydrolyse von C-S-H (unten) Figure 2: Schematic diagram of incongruent corrosion (above, [12]). Chemical hydrolysis of C-S-H (below)

rium with the individual mineral phases of the hardened cement paste [9, 10].

The high pH (12 to 14) in the pore solution attributable essentially to the hydroxides of sodium, potassium and calcium is a thermodynamic precondition for the stability of the phases in the hardened cement paste [9]. From the thermodynamic point of view hardened cement paste is not stable in pure water because a concentration gradient exists between its highly concentrated pore solution and the water, which leads to ion diffusion (leaching) into the adjacent water. The hardened cement paste phases dissolve as a direct consequence of this reduction in concentration. This process, in which the solid phases containing calcium, silicate, aluminate and/or ferrite are decomposed into their basic and acid constituents by hydrogen ions from the dissociated water, is known as hydraulic corrosion.

2.2 Corrosion-inhibiting reactions

2.2.1 Incongruent corrosion

The fact that, in spite of this, massive components made of cement-bonded building materials are durable in contact with natural water is partly attributable to the incongruent corrosion of the hardened cement paste phases. This greatly reduces the rate of corrosion. Incongruent, in this situation, means that not all the components released by the corrosion reaction are readily soluble and mobile. The corrosion of the silicate, aluminate and/or ferrite hardened cement paste phases, for example, leads to release and dissolving of the alkaline constituents (calcium and hydroxide ions), while the acid constituents of the silicon, aluminium and iron essentially remain behind on the surfaces of the minerals or components as sparingly soluble amorphous hydroxide gels containing water. During the course of time these gels are stabilized further by chemical condensation processes [11].

As explained below, this incongruent corrosion reduces the rate of corrosion. The concentration profile of an incongruent dissolvleicht löslichen Calciumhydrogencarbonat (bei 20 °C lösen sich 1560 mg/l) [11]. Infolge der Lösung der Calciumcarbonatschicht und der durch die Kohlensäure zusätzlich verstärkten Hydrolyse erweicht die wasserseitige Oberfläche des Baustoffs. Als typische äußere Folge tritt in solchen Fällen ein Absanden und eine oberflächliche Verfärbung auf.

2.3 Mörtelkorrosion in Trinkwasserbehältern (Analyse und Dokumentation)

Im sensiblen Trinkwasserbereich gaben die unästhetischen Korrosionsformen der mangelhaften Dünnbeschichtungen zu zahlreichen Untersuchungen Anlass. Vor allem aus umfangreichen Studien der TU München [15, 16] und ersten Untersuchungen im FIZ [17, 18] an diesen Dünnbeschichtungen konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die Mängel treten fast ausnahmslos bei so genannten "mineralischen Dünnbeschichtungen" auf, und zwar sowohl bei Verwendung weißer als auch grauer Portlandzemente [16].
- Die Mängel entstehen häufig in Form brauner Punkte, die sich in Abhängigkeit von der Zeit vergrößern und bei entsprechender Häufigkeit ineinander übergehen (Bild 1). Auf sehr dichten Untergründen (z.B. Faserzementrohre als verlorene Schalung für Stützen) wurde ausschließlich eine flächige Erweichung und ein flächiger Abtrag der Beschichtung ohne braune Punkte festgestellt. Gleiches gilt für beschichtete Probeplatten aus Beton, die in Behältern gelagert wurden [15, 16].
- Die fleckenförmige Korrosion scheint mit der Höhe des Wasserdrucks zusammenzuhängen, da die Flecken nur auf dem Boden sowie im Bereich der unteren 1 m bis 2 m der Wände und Stützen auftraten [19, 20].
- Es wurden keine toxischen Bakterien lokalisiert [15, 16].
- Zwischen der Porosität des Untergrunds und der fleckigen Korrosionsform scheint ein Zusammenhang zu bestehen, da diese bevorzugt auf porösen Untergründen (Schalungsfugen, Estrichen, Arbeitsfugen usw.) auftraten [15, 16].
- Diese Korrosionsformen traten nie an den Oberflächen des Betonuntergrunds auf.

Erste chemische und mineralogische Untersuchungen an den mangelhaften Dünnschichtmörteln ergaben, dass diese Mörtel

- ein außerordentlich hohes Porenvolumen von bis zu 40 Vol.-% aufwiesen,
- durch eine geringe Festigkeit (Druckfestigkeit < 25 N/mm²) gekennzeichnet waren und
- im Wesentlichen aus Zement, Gesteinskörnung (Sand) und Zusätzen (insbesondere Stabilisatoren (ST), hydrophobierende Dichtungsmittel (DM), Weißpigmente) zusammengesetzt waren.
- Zudem wurde die Mörteloberfläche nach der Applikation der Mörtel häufig mit Wasserglas besprüht oder bestrichen.

Durch Untersuchungen [17] konnte tendenziell festgestellt werden, dass

- die fleckenhafte Erweichung/Verfärbung dieser Mörtel nur auftrat, wenn z.B. durch eine Wasserglasbehandlung die Oberflächenbereiche dichter waren als das übrige Dünnschichtmörtelgefüge,
- eine flächenhafte Erweichung/Verfärbung dieser Mörteloberflächen nur auftrat, wenn im Querschnitt keine Gefügedichteunterschiede vorlagen.

3 Durchgeführte Untersuchungen

Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, umfassten die Korrosionsanalyse und -dokumentation, die Sichtung der Literatur, verschiedene Behälterbesichtigungen mit Probennahmen sowie einen Vergleich der Eigenschaften mangelhafter Mörtel mit denen bewährter Mörtel.

Experimentell wurden Korrosionsabläufe an Mörteln und Betonen nachgestellt, die erfahrungsgemäß ausreichend dauerhaft sind, und an solchen, die die technischen Eigenschaften der mangelhaften Mörtel aufwiesen. Die Laboruntersuchungen wurden so angelegt, dass ein Zementstein mit einem äquivalenten Wasserzementwert von $(w/z)_{eq} \leq 0,50$ im Mörtel und Beton als



Bild 3: Rasterelektronenmikroskopische Querschnittaufnahme eines Zementmörtels (Probe a, w/z = 0,40), auf dem sich im Kontakt mit Trinkwasser eine Calciumcarbonatschicht gebildet hat. Figure 3: Scanning electron photomicrograph of the cross-section of a cement mortar (sample a, w/c = 0.40) on which a layer of calcium carbonate has formed in contact with drinking water

ing process at time t (t \neq 0) is shown in Figure 2 for a matrix AB made up of the component A (mobile) and B (immobile). The readily soluble and mobile component A is dissolved from the surface of the solid so that the solid becomes depleted in A from the surface. With advancing corrosion the component A has to migrate through a region in which the insoluble component B is enriched. The corrosion kinetics, which, at the start of the process, are a function of the rate at which component A dissolves, are determined increasingly by the slower diffusion process. In such a diffusion-controlled process the dissolving only progresses approximately proportionally to the square root of the time, so the process slows down increasingly with time.

2.2.2 Formation of carbonate layer

Apart from the incongruous corrosion another reaction also inhibits corrosion of the hardened cement paste. As soon as water comes into contact with a cement-bonded building material the OH⁻ ions from the pore solution at the surface of the solid shift the pH of the adjacent water into an alkaline range in which calcium carbonate is precipitated. As a result of this change a closed, firmly attached, layer of calcium carbonate is formed spontaneously and inhibits the hydrolysis (Figure 3). In drinking water in which, in accordance with the specifications, there is equilibrium between lime and carbonic acid [7, 13, 14] this carbonate layer provides long-term corrosion protection for the mortar or concrete.

In water containing appreciable levels of lime-attacking carbonic acid the precipitated calcium carbonate, which is sparingly soluble in normal water (1.4 mg/l dissolves at 20 °C), is no longer stable in the long term and reacts with further carbonic acid to form readily soluble calcium hydrogen carbonate (1560 mg/l dissolves at 20°C) [11]. The dissolving of the calcium carbonate layer and the additional increase in hydrolysis due to the carbonic acid means that the surface of the construction material in contact with the water is softened. The typical outward consequence in such cases is dusting and surface discoloration.

2.3 Mortar corrosion in drinking water reservoirs (analysis and documentation)

In the sensitive area of drinking water the unattractive forms of corrosion of the defective thin coatings have given rise to numerous investigations. The following findings were obtained, mainly from extensive studies by Munich Technical University [15, 16] and initial investigations at the FIZ [17,18] on these thin coatings:

- The defects occur almost without exception with "thin mineral coatings", and in fact with white as well as with grey Portland cement [16].
- The defects frequently occur in the form of brown spots which expand with time and eventually merge with one another (Fig-

Vergleichsstandard gelten soll. Hierfür konnte aufgrund des Stands der Technik eine ausreichende Dauerhaftigkeit in Trinkwasserbehältern vorausgesetzt werden. Abweichende Eigenschaften der mangelhaften Mörtel von diesem "Standard" dienten dazu, die Korrosionsursachen zu erklären. Aus den Ergebnissen wurden technische Anforderungen an dauerhafte Mörtel hergeleitet.

Zusätzlich wurden Mörtel, die die für notwendig erachteten Eigenschaften aufwiesen, unter Beachtung ausreichender Qualitätssicherungsmaßnahmen der Bauausführung bei Instandsetzungsarbeiten erprobt.

4 Versuchsprogramm

4.1 Allgemeines

Das Untersuchungsprogramm im Labor war in zwei Schwerpunkte gegliedert:

- a) Die Eigenschaften der im Rahmen des Forschungsprojekts hergestellten Mörtel und Betone wurden in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung charakterisiert. Hierzu wurden neben Festigkeitsprüfungen vor allem Porositäts- und Dichtheitsprüfungen ausgewählt, da erfahrungsgemäß das oberste Ziel in Bezug auf einen hohen chemischen Widerstand zementgebundener Materialien die Herstellung eines dichten Baustoffs ist. Ziel dieser Untersuchungen waren zum einen die Überprüfung der Eignung verschiedener Prüfverfahren zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit von zementgebundenen Mörteln und zum anderen die Erarbeitung eines umfangreichen Datensatzes, aus dem die Leistungsfähigkeit von Mörteln hervorgeht. Basierend auf diesem Datensatz wurden anschließend technische Anforderungen vorgeschlagen, bei deren Erfüllung die Dauerhaftigkeit von Beschichtungsmörteln sichergestellt werden kann.
- b) Die Dauerhaftigkeit der unterschiedlich zusammengesetzten Mörtel und Betone wurde direkt untersucht. Hierzu wurde der chemische Widerstand von Mörtelplättchen (50 mm x 50 mm x 4 mm) gegenüber unterschiedlich aggressivem Wasser als Gewichtsabnahme (-zunahme) ermittelt. In einem zweiten Schritt wurde in einer speziell konzipierten Simulations-Anlage, mit der die Verhältnisse in Trinkwasserbehältern nachgestellt werden können, den Ursachen für die unterschiedlichen Korrosionserscheinungen (fleckig und flächig) unter Verwendung mineralogischer und chemischer Untersuchungsmethoden nachgegangen.

Die durchgeführten Laboruntersuchungen sowie ausführliche Beschreibungen aller Versuche sind in [17, 20] enthalten. Hier werden nur die speziell für das Forschungsprojekt entwickelten Hydrolyseversuche näher erläutert.

4.2 Auslaugprüfungen mit und ohne Wasserdruckwechsel

Zur Erforschung des Auslaugverhaltens von Mörtel und Beton in Trinkwasserbehältern wurde im Labor eine Versuchsanlage konzipiert, mit der die in den Behältern vorherrschenden wechselnden hydrostatischen Drücke bei gleichbleibendem Angriff simuliert werden können. Die Simulationsanlage ist in Bild 4 dargestellt. Die hydrostatischen Druckänderungen, die in den Behältern aufgrund der verbrauchsabhängigen Wasserstandshöhen im Laufe eines Tages herrschen, wurden mit Hilfe von Druckluft simuliert. Mit einem Druckminderer sowie über ein gesteuertes Drei-Wege-Magnetventil (Bild 4, Nr. 5) wurden hierzu auf der Wasseroberfläche in der Wasserkammer der Hydrolysezellen definierte Druckwechselzyklen erzeugt.

Bei diesen Versuchen wurde demineralisiertes Wasser mit konstanter Temperatur (T = 20 °C) und mit einer Leitfähigkeit von $\approx 0 \,\mu$ S/cm als Eluent verwendet. In mehreren stichprobeartigen Wasseranalysen wurde ionenchromatographisch sichergestellt, dass kein Calcium, Kalium und Natrium im Wasser nachweisbar war. Der bei diesen Untersuchungen bestimmte pH-Wert des demineralisierten Wassers lag zwischen 6 bis 6,1. Bei der Versuchsdurchführung wurde das Verhältnis der Oberfläche der Probe zum Volumen des Eluenten mit \approx 1:10,5 konstant gehalten. Innerhalb von 24 Stunden wurde die Probe zweimal mit einem Druck von 0,5 bar belastet (5 m Wassersäule) und zweimal bis zum Atmosphärendruck entlastet (0 m Wassersäule). Ein Druckzyklus dauerte demnach sechs Stunden. Das Wasser wurde alle 48 Stunden geure 1). Only surface softening and surface loss of the coating without brown spots was found with very impermeable base surfaces (e.g. fibre cement pipes used as permanent formwork for columns). The same applies to coated sample slabs made of concrete that were stored in the reservoirs [15, 16].

- The spots of corrosion appear to be related to the level of the water pressure as the spots occurred only on the base and in the bottom 1 m to 2 m of the walls and columns [19, 20].
- No toxic bacteria were located [15, 16].
- There seems to be a relationship between the porosity of the base and the spotted form of corrosion as these tended to occur on porous bases (gaps in formwork, screeds, construction expansion joints, etc.) [15, 16].
- These forms of corrosion never occurred on the surface of the concrete base.

Initial chemical and mineralogical investigations on the defective thin-layer mortars showed that these mortars

- had an exceptionally high pore volume of up to 40 vol.%,
- were characterized by low strength (compressive strength < 25 N/mm²), and
- were composed essentially of cement, aggregate (sand) and additives (especially stabilizers, water-repellent sealants, white pigments).
- In addition, the mortar surface had in many cases been sprayed or coated with water glass after application of the mortar.

Investigations established the following trends [17]:

- that the spotted softening /discoloration of this mortar occurred only if, for example, a water glass treatment had made the surface more impermeable than the rest of the thin-layer mortar microstructure,
- that softening/discoloration over whole areas of these mortar surfaces occurred only if there were no differences in impermeability of the microstructure over the cross-section.

3 Investigations carried out

The investigations that are reported here comprised analysis and documentation of the corrosion, literature searches, and inspection and sampling of different reservoirs, as well as comparison of the properties of defective mortar with those of proven mortar.

Mortars and concretes that experience had shown were adequately durable as well as those that exhibited the technical properties of the defective mortars were exposed experimentally to corrosion processes. The laboratory investigations were planned so that a hardened cement paste with an equivalent water/cement ratio of $(w/c)_{eq} \le 0.50$ in the mortar and concrete was regarded as a reference standard. Based on the state of the art this could be assumed to give adequate durability in drinking water reservoirs. Properties of the defective mortars that deviated from this "standard" served to clarify the causes of corrosion. The results were used to derive technical requirements for durable mortar.

Mortars that exhibited the properties considered necessary were also tested with a view to achieving adequate quality assurance measures for the construction work during repairs.

4 Test programme

4.1 General

The investigative programme in the laboratory was divided into two sectors:

a) The properties of the mortars and concretes produced during the research project were characterized in relation to their compositions. Porosity and impermeability tests were chosen for this purpose in addition to the strength tests as experience shows that the prime objective when achieving a high chemical resistance for cement-bonded materials is to produce an impermeable building material. The aims of these investigations were firstly to check the suitability of different test methods for describing the capabilities of cement-bonded mortars and secondly to compile an extensive data record that indicates the capabilities of mortars. This data record was then used as the basis for proposing technical requirements that, if fulfilled, can ensure the durability of facing mortars.



Bild 4: Aufbau zur Simulation der in Trinkwasserbehältern herrschenden Verhältnisse



wechselt. Es wurde stets im druckentlasteten Zustand entnommen und anschließend analytisch auf den Anteil an Calcium untersucht. Außerdem wurde über einen Zeitraum von 2 400 h (100 d) die (flächen- und zeitabhängige) spezifische Leitfähigkeitszunahme des Wassers als wesentliche Kenngröße gemessen und der Gehalt an ausgelaugten OH-Ionen über den pH-Wert ermittelt.

Da im Zusammenhang mit den fleckenförmigen Korrosionserscheinungen auch elektrische Felder diskutiert werden, wurde deren Einfluss auf das Korrosionsverhalten ebenfalls untersucht. Hierzu wurde ein elektrisches Feld zwischen den Endplatten (rostfreier Stahl) in der Simulationsanlage angelegt und es wurde an einigen beschichteten Betonproben untersucht, ob elektrische Felder für die fleckenförmige Korrosion der Beschichtungsmörtel verantwortlich gemacht werden können und ob die geringen Potenziale von 800 mV [21] die Auslaugung gravierend fördern.

4.3 Hydrolyseprüfung an Mörtelplättchen

Um den Einfluss der Zusammensetzung auf das Hydrolyseverhalten von Mörteln zu untersuchen, wurden je Mischung 16 Mörtelplättchen (50 mm x 50 mm x 4 mm) über ein Jahr lang in Wasser unterschiedlicher Aggressivität ausgelagert. Das durch die Plättchenform gewählte große Oberflächen/Volumen-Verhältnis von rd. 6:1 stellt eine hohe Angriffsfläche der Proben sicher. Die Mörtelplättchen wurden in einer Kunststoffform hergestellt, nach einem Tag ausgeschalt und bis zum siebten Tag in Folie konserviert. Vier Mörtelplättchen eines Mörteltyps wurden als Referenzproben im Normklima (20 °C und 65 % rel. Feuchte) gelagert. Jeweils vier Plättchen wurden

- in kohlensaures Wasser,
- in entmineralisiertes Wasser und
- in Trinkwasser des Leitungsnetzes der Stadt Düsseldorf

ausgelagert. Die für die Wasserlagerung verwendeten Becken haben ein Fassungsvermögen von jeweils 15 Litern, in denen das Wasser mit Pumpen umgewälzt wird. Die Anreicherung des Leitungswassers mit Kohlensäure erfolgte mit einem Reaktor. Auf diese Weise konnte ein gleichbleibender Gehalt an kalklösender Kohlensäure von rd. 200 mg/l erreicht werden. Das entmineralisierte Wasser wurde aus dem Trinkwasser mit einem Mischbett-Ionenaustauscher hergestellt (gemessene Leitfähigkeit: 0 μ S/cm). Da die Versuche in der normalen Luftatmosphäre stattfanden, war das entmineralisierte Wasser leicht sauer (pH 6 bis 6,1). Um b) The durability of the mortars and concretes with different compositions were investigated directly by determining the chemical resistance of small mortar slabs (50 mm x 50 mm x 4 mm) to water with differing degrees of corrosiveness as loss (or increase) in weight. In a second step the causes of the different corrosion phenomena (in spots or over whole areas) were examined in a specially designed simulation plant, with which the conditions in drinking water reservoirs could be simulated, using mineralogical and chemical investigative methods.

The laboratory investigations carried out, as well as extensive descriptions of all the tests, are reported in [17, 20]. Only the hydrolysis tests developed specifically for this research project are described in detail here.

4.2 Leaching tests with and without fluctuating water pressure

A test plant which simulated the changing hydrostatic pressures prevailing in the reservoirs during constant attack was designed for examining the leaching behaviour of mortar and concrete in drinking water reservoirs. The simulation plant is shown in Figure 4. The changes in hydrostatic pressure that occur during the course of a day due to the consumption-dependent water level were simulated with the aid of compressed air. A pressure reducer and a three-way pressure-control solenoid valve were used to generate defined pressure change cycles at the water surface in the water chamber of the hydrolysis cell (Figure 4, No. 5).

Demineralized water at constant temperature (T = 20 °C) with a conductivity $\approx 0 \,\mu$ S/cm was used as the eluant in these tests. A number of spot-sample water analyses were used to ensure, by ion chromatography, that there was no detectable calcium, potassium or sodium in the water. The pH of the demineralized water determined during these investigations lay between 6 and 6.1. During the course of the test the ratio of the surface area of the sample to the volume of eluant was kept constant at \approx 1:10.5. Within a period of 24 hours the sample was submitted twice to a pressure of 0.5 bar (5 m water column) and twice returned to atmospheric pressure (0 m water column). A pressure cycle therefore lasted six hours. The water was changed every 48 hours. In each case it was sampled in the unpressurized state and then analyzed for the percentage of calcium. In addition to this the specific increase in conductivity of the water (relative to area and time) was measured over a period of 2400 h (100 d) as an important parameter and the content of OH- ions that had been leached out was determined from the pH value.

Électric fields had been mentioned in relation to the spotted corrosion phenomena, so their influence on the corrosion behaviour was also examined. An electric field was applied between the end plates (stainless steel) in the simulation plant and some coated concrete samples were used to investigate whether electrical fields could be responsible for the spotted corrosion of the facing mortar and whether the low potentials of 800 mV [21] seriously accelerated the leaching.

4.3 Hydrolysis testing on small mortar slabs

16 small mortar slabs (50 mm x 50 mm x 4 mm) from each mix were stored for a year in water of varying corrosiveness in order to examine the influence of the composition on the hydrolysis behaviour of mortars. The large surface/volume ratio of about 6:1 due to the chosen shape of the small slabs ensured that the samples had a large exposed surface area. The small mortar slabs were produced in plastic moulds, de-moulded after one day, and wrapped in film until the seventh day. Four small mortar slabs of a given type of mortar were stored in a standard climate (20 °C, 65% relative humidity) as reference samples. Four small slabs each were stored

- in water containing carbonic acid,
- in demineralized water, and
- in drinking water from the supply network for the town of Düsseldorf.

The basins used for the water storage each had a capacity of 15 l and the water was circulated with pumps. A reactor was used to enrich the tap water with carbonic acid. This made it possible to achieve a constant level of lime-dissolving carbonic acid of

einen gleichbleibenden Angriff sicherzustellen, wurde das Wasser täglich erneuert. Zwei der je Wassertyp ausgelagerten Plättchen wurden jede Woche mit einer weichen Bürste zur Simulation eines mechanischen Angriffs durch z.B. Reinigungsarbeiten der Behälteroberflächen abgebürstet. An allen Plättchen wurde die zeitliche Gewichtsentwicklung bestimmt. Die Probeplättchen wurden nach einer Auslagerungszeit von 365 Tagen einem mineralogischen und chemischen Untersuchungsprogramm unterzogen.

4.4 Ausgangsstoffe

4.4.1 Zement

Für die Betonversuche wurde ein CEM II/B-S 32,5 R verwendet, da sich dieser Zement aufgrund seiner Eigenschaften (gute Verarbeitbarkeit, ausreichende Frühfestigkeit, mäßige Hydratationswärmeentwicklung, erhöhter SiO₂-Gehalt, Nacherhärtung in feuchter Umgebung) für den Trinkwasserbehälterbau erfahrungsgemäß gut eignet. Für die Herstellung der Beschichtungsmörtel wurden ein in der Praxis häufig eingesetzter weißer Portlandzement CEM I 42,5 R sowie ein entsprechender grauer CEM I 42,5 R ausgewählt.

4.4.2 Gesteinskörnung

Als Gesteinskörnung für die Betone wurde Rheinkiessand mit einer Sieblinie A/B 16 und A 16 verwendet. Bei den Mörteln kam Quarzsand mit einem Größtkorn von 1 mm zum Einsatz.

4.4.3 Zusatzstoffe und Zusatzmittel

Den Betonen wurde eine Steinkohlenflugasche zugesetzt und z.T. bei der Herstellung ein handelsübliches Fließmittel (FM) auf der Basis von Melaminsulfonat verwendet.

Als in der Praxis übliche Weißpigmente wurden einigen Mörteln Lithopone (BaSO₄ + ZnS), anderen Mörteln Titandioxid (TiO₂) beigegeben. Wie bei einigen Prüfbetonen kam auch bei einigen Mörteln ein Fließmittel auf der Basis von Melaminsulfonat zum Einsatz. In die Untersuchung der Mörtel wurde zudem ein handelsübliches, trockenes und pulverförmiges Calciumstearat als Dichtungsmittel (DM) einbezogen, das in der Praxis häufig verwendet wird. Das Mittel sollte dabei vorwiegend hydrophobierend wirken. Als Stabilisierer (ST) wurde einem Teil der Mörtel Methylcellulose zugegeben.

4.4.4 Wasser

Das Zugabewasser für die Laborbetone und -mörtel stammte aus dem Düsseldorfer Leitungsnetz.

4.5 Betonzusammensetzung

Die Prüfbetone mit den Bezeichnungen B04, B05, B06 und B07 wurden in der Art zusammengesetzt, dass der Leimgehalt bei den Mischungen konstant blieb und lediglich der äquivalente Wasserzementwert ((w/z)_{eq}) variierte. Aus den Probenbezeichnungen wird der jeweilig verwendete äquivalente Wasserzementwert ersichtlich (Tafel 1).

Die Betone B04, B05 und B06 entsprechen den Anforderungen, die nach DIN 1045 [22] an wasserundurchlässige Betone gestellt werden. Gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 311 [5] wurde für Trinkwasserbehälter bislang ein Wasserzementwert von w/z ≤ 0,55 vorgeschrieben. Mit den Betonen B074 und B07 wurden zwei Betone mit in die Untersuchung aufgenommen, die die Anforderungen an WU-Betone nicht erfüllen.

4.6 Mörtelzusammensetzung

Innerhalb des Versuchsprogramms wurden insgesamt acht rein mineralische zementgebundene Mörtel und zehn mit organischen Zusätzen modifizierte zementgebundene Mörtel konzipiert (Tafel 2). Die Mörtel wurden in verschiedene Versuchsreihen untergliedert. Die Zusammensetzung jeder Versuchsreihe basierte auf einem reinen Zementmörtel als Referenzmörtel mit einem Wasserzementwert von w/z = 0,40. Der Leimgehalt wurde innerhalb der Versuchsreihen, orientierend an diesem Basismörtel, konstant gehalten. Die Mörtel jeder Versuchsreihe unterschieden sich von dem jeweiligen about 200 mg/l. The demineralized water (measured conductivity: 0 μ S/cm) was produced from the drinking water with a mixed bed ion exchanger. The tests took place in normal atmospheric air, so the demineralized water was slightly acidic (pH 6 to 6.1). The water was replaced daily to ensure continuous attack. Two of the small slabs stored in each type of water were brushed off every week with a soft brush to simulate mechanical attack such as occurs during cleaning work on the reservoir surface. The change of weight with time was determined for all the small slabs. After a storage time of 365 days the small sample slabs were submitted to a mineralogical and chemical investigative programme.

4.4 Starting materials

4.4.1 Cement

A CEM II/B-S 32,5 R cement was used for the concrete tests as experience had shown that this cement was highly suitable for the construction of drinking water reservoirs because of its properties (good workability, adequate early strength, moderate generation of heat of hydration, high SiO₂ content, continued hardening in a moist environment). A CEM I 42,5 R white Portland cement that is often used in practice and a corresponding CEM I 42,5 R grey Portland cement were chosen for producing the coating mortar.

4.4.2 Aggregate

Rhine sand and gravel with grading curves A/B 16 and A 16 were used as the aggregate for the concretes. Quartz sand with a maximum size of 1 mm was used for the mortars.

4.4.3 Additions and admixtures

A coal fly ash was added to the concretes and in some cases a normal commercial plasticizer based on melamine sulfonate was used in the production.

Lithopone (BaSO₄ + ZnS) was added to some mortars and titanium dioxide (TiO₂) to other mortars as white pigments normally used in practice. As with some test concretes a plasticizer based on melamine sulfonate was also used in some mortars. Normal commercial dry powdered calcium stearate that is frequently used in practice was also included in the investigation of the mortars as a sealant. The agent should have a predominantly water-repellent action. Methyl cellulose was added to some of the mortars as a stabilizer.

4.4.4 Water

The mixing water for the laboratory concretes and mortars came from the Düsseldorf supply network.

4.5 Concrete composition

The B04, B05, B06 and B07 test concretes had compositions such that the paste content remained constant in the mixes and only the equivalent water/cement ratio $((w/c)_{eq})$ varied. The sample designation indicates the equivalent water/cement ratio used in each case (Table 1).

Tafel 1: Betonzusammensetzung Table 1: Concrete composition

Mischung <i>mix</i>	B04	B05	B06	B07	B074					
Bestandteile components										
Gehalte/Contents [kg/m ³]										
Zement cement	362	320	287	260	240					
Gesteinskörnung aggregates		1885 (A 16)								
(w/z) _{eq} (w/c) _{eq}	0,40	0,50	0,60	0,70	0,74					
Steinkohlenflugasche flyash	57	50	45	41	-					
Fließmittel plasticizer	< 2 M%	-	-	-	-					

Tafel 2: Mörtelzusammensetzung

Table 2: Mortar composition

Zusammensetzur z = Zement/ceme ST = Stabilisator/	ng/composition ent, g = Gesteinsköi Istabilizer	mung/aggregates,	DM = Dichtungsmit	tel/concrete wat	erproofing compou	nd,	
Versuchsreihe series	Bezeichnung name	Z	Zementfarbe cement colour	(w/z) _{eq} (w/c) _{eq}	Pigment pigment	DM	ST
1 (weiß) 1 (white)	а	- - CEM I 42,5 R	weiß white	0,40		-	-
	b			0,60			
	d'					0,50	-
	d					-	0,50
	d"					0,50	0,50
	f					0,50	1,50
	SM	handelsüblicher Spritzmörtel commercial spray mortar		< 0,50	-	-	-
							•
1 (grau) 1 (grey)	a-grau	- - CEM I 42,5 R -		0,40		-	-
	b-grau		grau grey	0,60		-	-
	d-grau					-	0,50
	f-grau					0,50	1,50
2	a-2	- - CEM I 42,5 R -	weiß white			-	-
	b-2			0,40	Lithopone <i>lithopone</i>	-	-
	d-2			0,60		-	0,50
	f-2					0,50	1,50
3	a-3	 CEM I 42,5 R	weiß white	0,40	Rutil <i>rutile</i>	-	-
	b-3			0,60		-	-
	d-3					-	0,50
	f-3					0,50	1,50

Basismörtel durch einen höheren Wasserzementwert von w/z = 0,60 sowie unterschiedliche Mörtelzusatzstoffe bzw. -mittel. Bei einigen wurden unterschiedliche Kunststoffanteile zugesetzt.

Außer den Labormischungen wurde in der Versuchsreihe 1 (weiß) ein handelsüblicher Mörtel mit in das Laborprüfprogramm integriert. Bei diesem Mörtel handelt es sich um einen rein anorganischen Zementmörtel mit Silikastaub- (Si) und Flugaschezusatz (FA), der im Nassspritzverfahren mit einem Druck von bis zu 8 bar aufgespritzt wird. Für diesen Spritzmörtel, dessen genaue Zusammensetzung nicht bekannt war, wurde die Bezeichnung "SM" gewählt. Der äquivalente Wasserzementwert der untersuchten Mischung lag gemäß Herstellerangaben bei (w/z)_{eq} < 0,50.

4.7 Herstellung der Probekörper

Die Betone wurden in Chargen von 130 l in einem 250 l-Labor-Zwangsmischer 2 min lang gemischt. Für die Dauerhaftigkeitsversuche wurden Trägerplatten (50 cm x 50 cm x 5 cm) aus dem wasserundurchlässigen (B05; $(w/z)_{eq} = 0,50)$ sowie aus dem Beton mit sehr hohem äquivalenten Wasserzementwert (B074, $(w/z)_{eq} =$ 0,74) hergestellt. Die Platten wurden anschließend bis zum Prüftermin in Folie konserviert gelagert. 28 Tage nach Herstellung der Betonplatten wurden Bohrkerne mit einem Durchmesser von 15 cm entnommen. Die Bohrkerne wurden direkt in den Hydrolysezellen untersucht.

Neben dem Hydrolyseverhalten von Betonproben wurde das Verhalten von Beschichtungsmörteln auf Betonproben untersucht. Die Beschichtungsmörtel wurden in Chargen von 35 Litern in einem Laborzwangsmischer gemischt. Die Mörtel wurden auf die mit Granulat abgestrahlten Oberflächen der im Labor hergestellten Betonplatten aufgetragen. Die beschichteten Platten wurden anschließend bis zum Prüftermin in Folie konserviert gelagert. 28 Tage nach dem Beschichten der Betonplatten wurden senkrecht The concretes B04, B05 and B06 met the requirements set by DIN 1045 [22] for water-impermeable concretes. So far a water/ cement ratio of w/c \leq 0.55 has been specified in DVGW Worksheet W 311 [5] for drinking water reservoirs. Two concretes, namely B074 and B07, that did not fulfil the requirements for water-impermeable concretes were included in the investigation.

4.6 Mortar composition

The test programme was designed to include a total of eight mortars with purely mineral cement bonding and ten cement-bonded mortars modified with organic admixtures (Table 2). The mortars were sub-divided into different test series. The composition of each test series was based on a pure cement mortar as the reference mortar with a water/cement ratio of w/c = 0.40. The paste content was kept constant within the test series, using this base mortar as a reference. The mortars in each to test series differed from the respective base mortar through a higher water/cement ratio of w/c = 0.60 and different mortar additions or additives. Different proportions of synthetic materials were added to some mortars.

In addition to the laboratory mixes a normal commercial mortar was integrated into test series 1 (white) within the laboratory test programme. This mortar was an entirely inorganic cement mortar with additions of silica fume and fly ash which is sprayed on using the wet-sprayed process with a pressure of up to 8 bar. The designation SM was chosen for this sprayed mortar, the precise composition of which was not known. According to the manufacturer's information the equivalent water/cement ratio of the mix investigated was (w/c)_{eq} < 0.50.

4.7 Production of the test pieces

The concretes were mixed for 2 minutes in batches of 1301 in a 2501 mechanical laboratory mixer. Base slabs (50 cm x 50 cm x 5 cm)

zur Beschichtung Bohrkerne mit einem Durchmesser von 15 cm entnommen. Die Bohrkerne wurden direkt in die Hydrolysezellen eingebracht. Die Prüfung erfolgte wie bei den unbeschichteten Betonen (Bild 4).

5 Versuchsergebnisse 5.1 Frisch- und Festbeton

Die Konsistenz der im Labor hergestellten und untersuchten Betone reichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von plastisch (KP) bis sehr weich (KF). Der Frischbeton-Luftporengehalt lag zwischen 0,9 Vol.-% und 2,8 Vol.-%.

Für den Festbeton wurden Druckfestigkeiten ermittelt, die erwartungsgemäß mit steigendem Wasserzementwert abnahmen. Mit steigendem w/z-Wert stiegen hingegen die offene Porosität und damit die Gaspermeabilität an. Entsprechend nahm auch die Wassereindringtiefe zu (Bild 5).

Bild 6 zeigt für die Betone B05 und B074 über einen Zeitraum von rd. 2400 Stunden die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der Eluate, die als Kriterium für die Auslaugbarkeit genutzt werden kann. Die Betone wurden entmineralisiertem Wasser mit hydrostatischen Druckwechseln ausgesetzt. Der Eluent wurde alle 48 Stunden erneuert. Er befand sich nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

Mit fortschreitender Zeit nahm bei beiden Betonproben die auslaugabhängige spezifische Leitfähigkeit in dem Eluat ab. In dieser zeitlichen Abnahme der Auslaugung kommt die inkongruente Korrosion eines zementgebundenen Baustoffs unter Säureangriff zum Ausdruck. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der schwerlöslichen Gelschicht aus Silizium-, Aluminiumund Eisenhydroxid, die aus der Hydrolyse der Zementsteinphasen resultiert. Durch die, mit fortschreitender Hydrolyse stetig wachsende Gelschicht wird die Korrosionsgeschwindigkeit, die zu Beginn des Korrosionsprozesses von der Lösungsgeschwindigkeit der Hydratphasen begrenzt ist, mehr und mehr von der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen abhängig. Unter dem Einfluss der hydrostatischen Druckwechsel wurde der porösere Beton B074 im Vergleich mit dem dichten wasserundurchlässigen Beton B05 erheblich stärker ausgelaugt.

Nach der 100-tägigen starken Beanspruchung mit entmineralisiertem Wasser in den Hydrolysezellen waren alle untersuchten Betonoberflächen flächig aufgeweicht und braungelb verfärbt. Diese verfärbte Schicht konnte leicht von den Probekörperoberflächen abgerieben werden. Unter der Schicht waren die Proben nicht verfärbt. Durch Trocknen der Proben wurde diese oberflächliche Schicht hart und sandete bei leichter mechanischer Beanspruchung ab. Mikroskopische Untersuchungen zeigten stets deutliche oberflächliche Korrosionserscheinungen. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse (EDX) konnte zudem oberflächlich ein erhöhter Silizium-, Eisen- und Aluminiumgehalt nachgewie-



Bild 6: Darstellungen der Entwicklungen der spezifischen Leitfähigkeit der an Betonproben gewonnenen Eluate





Bild 5: Druckfestigkeit, Wassereindringtiefe und Gaspermeabilität der Betone (28 d)

Figure 5: Compressive strength, depth of water penetration and gas permeability of the concretes (28 d)

were produced for the durability tests from the water-impermeable concrete (B05; (w/c)_{eq} = 0.50) and from the concrete with very high equivalent water/cement ratio (B074, (w/c)_{eq} = 0.74). The slabs were then wrapped in film and stored until tested. Drill cores with a diameter of 15 cm were taken 28 days after production of the concrete slabs. The drill cores were investigated immediately in the hydrolysis cells.

The behaviour of the coating mortars on concrete samples was also examined in addition to the hydrolysis behaviour of the concrete samples. The coating mortar was mixed in batches of 35 l in a mechanical laboratory mixer. The mortar was applied to the concrete slabs produced in the laboratory on surfaces that had been blasted with granules. The coated slabs were then wrapped in film and stored until tested. Drill cores with a diameter of 15 cm were taken perpendicular to the coating 28 days after the concrete slabs had been coated. The drill cores were immediately placed in the hydrolysis cells. The tests were carried out as with the uncoated concretes (Figure 4).

5 Test results

5.1 Fresh and hardened concrete

The consistency of the concretes produced and examined in the laboratory ranged from plastic to very soft depending on the composition. The fresh concrete air void content lay between 0.9 vol.% and 2.8 vol.%.

As expected, the compressive strengths determined on the hardened concrete decreased with rising water/cement ratio. On the other hand the open porosity, and hence the gas permeability, increased with rising w/c ratio. There was also a corresponding increase in the depth of water penetration (Figure 5).



Bild 7: Frischmörtel-Luftporengehalte Figure 7: Fresh mortar air void content



Bild 8: Druckfestigkeit und Gesamtporenvolumen der Mörtel (28 d, Wasserlagerung)

Figure 8: Compressive strength and total pore volume of the mortar (28 d, water storage)

sen werden. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigten eine oberflächliche Carbonatschicht [17].

Bei der oberflächlich verfärbten Schicht handelte es sich um die schwerlöslichen amorphen Aluminium-, Eisen- und Silizium-Hydroxide, die als Hydrolyserückstand zurückbleiben. Dieser Versuch zeigt auch, wie wichtig es in der Praxis ist, dass sich das gespeicherte bzw. transportierte Trinkwasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet.

5.2 Frisch- und Festmörtel

Die Mörtelausbreitmaße der untersuchten Frischmörtel lagen im Bereich von $a_{10} \approx 15 \pm 2$ cm. Die Zugabe von Stabilisierern (ST) und hydrophobierend wirkenden Dichtungsmitteln (DM) erhöhten den Frischmörtel-Luftporengehalt erheblich (Bild 7).

Bild 8 ist die mit zunehmendem Gesamtporenvolumen abnehmende Druckfestigkeit der erhärteten Mörtel zu entnehmen. Das Gesamtporenvolumen wurde mit dem Quecksilberdruckporosimeter ermittelt.

An erhärteten Mörtelproben wurden unter dem Mikroskop nachgewiesen, dass es sich bei diesen um durch Zusätze erzeugte kugelförmige Luftporen handelt mit Porenradien von i.M. rd. 100 µm [17]. Da die Luftporen bei dem höheren w/z-Wert über das vorhandene Kapillarporensystem weitgehend miteinander verbunden sind, steht hier ein Raum zur Verfügung, der durch Wasser mit wechselndem Druck gefüllt und entleert werden kann. Entsprechend sind beim Auslaugen nicht nur durch Diffusion, sondern vor allem durch Permeabilität beeinflusste Transportvorgänge zu erwarten.



Bild 9: Gewichtszunahme der Mörtel bei der Auslagerung in Trinkwasser

Figure 9: Weight gain of mortars stored in drinking water

Figure 6 shows the change in specific conductivity of the eluates, which can be used as a criterion for leachability, for the concretes B05 and B074 over a period of about 2400 hours. The concretes were exposed to demineralized water with a fluctuating hydrostatic pressure. The eluant was renewed every 48 hours, and the lime and carbonic acid were not in equilibrium.

With both concrete samples the leaching-dependent specific conductivity of the eluates decreased with advancing time. This decrease in leaching with time is an indication of the incongruent corrosion of a cement-bonded building material under acid attack. The cause of this behaviour lies in the sparingly soluble gel layer consisting of silicon, aluminium and iron hydroxides resulting from the hydrolysis of the hardened cement paste phase. The rate of corrosion, which at the start of the corrosion process is limited by the rate at which the hydrate phases dissolve, becomes increasingly dependent on the rate of the diffusion of the ions due to the gel layer that grows continuously with advancing hydrolysis. Under the influence of the fluctuating hydrostatic pressure the more porous concrete B074 is considerably more strongly leached than the denser, water-impermeable concrete B05.

After exposure to demineralized water in the hydrolysis cells for 100 days all the concrete surfaces investigated were softened on the surface and had a yellow-brown discolouration. These discoloured layers could be rubbed easily from the surfaces of the test pieces.



Bild 10: REM-Querschnittaufnahme des Mörtels d Figure 10: Scanning electron microscope profile photomicrograph of mortar d



Bild 11: Darstellung der Entwicklungen der spezifischen Leitfähigkeit der an der mörtelbeschichteten Betonproben gewonnenen Eluate

Figure 11: Change in specific conductivity of the eluates obtained from mortar-coated concrete samples

Bild 9 zeigt die langfristige Wasseraufnahme der in Trinkwasser eingelagerten Mörtelplättchen. Die Mörtel d und f zeigen aufgrund des hohen Luftporengehalts die stärkste Wasseraufnahme. Dabei ist der Darstellung zu entnehmen, dass das der Probe f zugegebene Hydrophobierungsmittel eine langfristige Wasseraufnahme offensichtlich nicht unterbindet, in einem ständig benetzten Bereich also wirkungslos bleibt.

Besonders bei den beiden porösen Mörteln d und f war bereits nach einem Jahr eine Abnahme des Calciumhydroxidgehalts messbar [17]. Bild 10 zeigt dementsprechend nach einem Jahr bereits Anzeichen von Desintegration und Hydratumwandlung des Mörtels d im Vergleich zu dem völlig unbeeinträchtigten Gefüge des in Bild 3 gezeigten Mörtels a. Auf beiden Oberflächen hat sich im Kontakt mit dem Trinkwasser eine dichte Carbonatschicht gebildet.

Die Hydrolyseprüfung mit Druckwechseln an Betonproben sowie an beschichteten Betonproben ergab eine mit der Zeit abnehmende Leitfähigkeit im Prüfwasser (s. Bilder 6 und 11) mit unterschiedlichem Maßstab auf der Ordinate. Die Abnahme der ausgelaugten Ionenmenge tritt trotz des zyklisch erneuerten Wassers und seines erheblichen Lösungsvermögens auf (pH 6 bis 6,1). Ursache dafür dürften die Schutzschichtbildungen sein.

Auch wenn die Auslaugraten keinesfalls für die sehr viel geringere Auslaugwirksamkeit von Trinkwasser gelten, so zeigen diese Versuche anschaulich die Unterschiede in der Auslaugung in Abhängigkeit von der offenen Porosität von Mörteln und Betonuntergrund mit oder ohne hydrostatische Druckwechsel.

So führt der poröse Mörtel f2 (I) mit künstlichen Luftporen auf dem porösen Beton B074 zu den höchsten Auslaugraten unter dem Einfluss hydrostatischer Druckwechsel. Erwartungsgemäß die geringsten Auslaugraten zeigt die Betonoberfläche des Betons B05 trotz der Druckwechsel. Merklich geringer ist die Auslaugung, wenn keine Druckwechsel auftreten. Mörtel ohne künstlich eingetragene Luftporen werden ebenfalls weniger ausgelaugt.

Mit den Ergebnissen der spezifischen Leitfähigkeit kann festgestellt werden, dass Wasser durch die praxisüblichen hydrostatischen Druckwechsel in das Zementsteingefüge eindringen kann. Eindringtiefe und -menge stehen im direkten Zusammenhang



Bild 12: Darstellung des Effekts, der zur Entstehung von braunen fleckenförmigen Fehlstellen führt Figure 12: Representation of the effect that leads to the occurrence of brown-spot corrosion

None of the samples was discoloured under the layer. These surface layers became hard when the samples were dried, and turned to dust under light mechanical stressing. Microscopic examinations always showed significant surface corrosion phenomena. With the aid of energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) it was also possible to detect increased levels of silicon, iron and aluminium on the surface. Polarizing microscopic examinations showed carbonate layers on the surface [17].

The discoloured layer on the surface comprised sparingly soluble amorphous aluminium, iron and silicon hydroxides that remained as residues of the hydrolysis. This test also showed how important it is in practice that the lime and carbonic acid are in equilibrium in the drinking water being stored or transported.

5.2 Fresh and hardened mortar

The flow spreads of the fresh mortars investigated lay in the range $a_{10} \approx 15 \pm 2$ cm. The addition of stabilizers and water-repellent sealants caused a substantial increase in the air content of the fresh mortar (Figure 7).

The decrease in compressive strength of the hardened mortars with increasing total void volume can be seen from Figure 8. The total void volume was determined by mercury intrusion porosimetry.

Microscopic examination of hardened mortar samples showed that these spherical air voids generated by additives had pore radii of, on average, about 100 μ m [17]. The air voids at the higher w/c ratio are largely linked to one another by the existing capillary pore system so there is space available here that can fill and empty under fluctuating water pressure. This means that transport processes can be expected during the leaching that are influenced not only by diffusion but also, and in particular, by permeability.

Figure 9 shows the long-term water absorption of the small mortar slabs stored in drinking water. The mortars d and f showed the greatest water absorption due to the high air void content. It can be seen from the diagram that the water-repellent agent added to sample f clearly does not suppress long-term water absorption and is therefore ineffective in areas that are constantly wet.

With the two porous mortars d and f in particular there was a measurable decrease in the calcium hydroxide content after only a year [17]. Correspondingly, Figure 10 already shows signs of disintegration and hydrate transformation of the mortar d after one year in comparison with the completely unaffected microstructure of mortar a shown in Figure 3. An impermeable carbonate layer has formed on both surfaces in contact with the drinking water.

The hydrolysis test with fluctuating pressure on concrete samples as well as on coated concrete samples showed a decrease in conductivity in the test water with time (see Figures 6 and 11) with different scales on the ordinate. The quantity of ions leached out decreased in spite of the fact that the water was renewed regularly and had a substantial dissolving capacity (pH 6 to 6.1). The reason for this may well be the formation of the protective layer.

Although the leaching rates do not in any way apply to the very much lower leaching effect of drinking water these trials clearly demonstrate the differences in the leaching as a function of the open porosity of mortars and concrete bases with and without fluctuating hydrostatic pressure.

The porous mortar f2 (I) with synthetic air voids on the porous concrete B074, for example, gives the highest leaching rates under the influence of fluctuating hydrostatic pressure. As expected, the lowest leaching rates were given by the concrete B05 in spite of the fluctuating pressure. The leaching is appreciably lower if there is no pressure fluctuation. There is also less leaching with mortars without artificially introduced air voids.

The results of the specific conductivity established that water can penetrate into the microstructure of the hardened cement paste as a result of the fluctuating hydrostatic pressure that normally occurs in practice. The depth and quantity of penetration is directly related to the total porosity of the mortar sample and of the backing concrete. The water that has penetrated hydrolyzes the cement constituents from inside and flushes out the hydrolysis products when the external pressure is reduced. An intensifying, porosity-dependent, permeation-controlled leaching process is mit der Gesamtporosität der Mörtelprobe und des Trägerbetons. Eingedrungenes Wasser hydrolysiert die Zementbestandteile von innen und schwemmt bei der äußerlichen Druckentlastung die Hydrolyseprodukte mit heraus. Der natürlichen diffusionsgesteuerten Auslaugung wird also ein verstärkender, porositätsabhängiger, permeationsgesteuerter Auslaugprozess überlagert [17]. Mit zunehmendem Wasserdruck ist eine verstärkte flächige Korrosion die Folge, die mit der beobachteten Erweichung sehr poröser Beschichtungsmörtel im unteren Bereich von Trinkwasserbehältern korrespondiert.

Wenn poröse Mörtel eine oberflächlich dichtere Schicht aufweisen, z.B. infolge Wasserglasimprägnierung o.Ä., so konzentriert sich der beschriebene Auslaugprozess auf kleine Fehlstellen in dieser Schicht und schreitet von dort aus radial fort (s. Bild 12). Dies ist die Erklärung für die Entstehung und die Ausbreitung der fleckenförmigen Korrosion.

Die Einwirkung eines relativ starken elektrischen Feldes bei den Hydrolyseprüfungen vermochte die Auslaugraten etwas zu erhö-



Bild 13: Im Labor erzeugte fleckenförmige Korrosion Figure 13: Brown-spot corrosion produced in the laboratory

Tafel 3: Technische Anforderungen an Zementmörtelauskleidungen in Trinkwasserbehältern Table 3: Technical specifications for cement mortar facings in drinking water tanks



hen; dieser Einfluss war jedoch wesentlich geringer als der Einfluss der Druckwechsel.

6 Umsetzung der Ergebnisse in die Praxis

Aus den Ergebnissen wurden technische Anforderungen bezüglich des $(w/z)_{eq}$, der Frisch- und Festmörtelporosität und Festigkeit abgeleitet, mit denen eine hohe Dauerhaftigkeit zementgebundener Baustoffe im Trinkwasserbereich sichergestellt werden kann (s. Tafel 3). Die Praxistauglichkeit der technischen Anforderungen wurden in Verbindung mit Maßnahmen der Qualitätssicherung der Bauausführung bei Behälterinstandsetzungen erfolgreich erprobt.

Der DVGW empfiehlt die in Tafel 3 genannten Anforderungen bei zukünftigen Ausschreibungen und Ausführungen von Zementmörtelauskleidungen in Trinkwasserbehältern zu beachten. Diese Anforderungen wurden zunächst als technische Mitteilung Nr. 65/ 2001 [24] veröffentlicht und werden später auch in den DVGW-Arbeitsblättern W 300 [25] und W 312 [6] enthalten sein.

Literatur / Literature

- Lamprecht, H. O.: Opus Caementitium Bautechnik der Römer. Beton-Verlag, Düsseldorf, 1984
- [2] Grube, H.; Spanka, G.: Zementgebundene Baustoffe im Trinkwasserbereich. beton 48 (1998) H. 6, S. 342–348
- [3] Hygienische Anforderungen an zementgebundene Werkstoffe im Trinkwasserbereich – Pr
 üfung und Bewertung. Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, Bonn, 1999 (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 347)
- [4] Vermehrung von Mikroorganismen auf Materialien f
 ür den Trinkwasserbereich – Pr
 üfung und Bewertung. Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, Bonn, 1990 (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 270)
- [5] Planung und Bau von Wasserbehältern; Grundlagen und Ausführungsbeispiele. Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, Bonn, 1998 (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 311)
- [6] Wasserbehälter Maßnahmen zur Instandhaltung. Deutscher Verein des Gasu. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW, Bonn, 1999 (DVGW-Regelwerk: Technische Regel, Arbeitsblatt W 312 – Neufassung wird erarbeitet)
- [7] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 22. 5. 1986, BGBl. I, S. 760–773, Neufassung vom 5. 12. 1990, BGBl. I, S. 2612–2629 und Berichtigung vom 23. 1. 1993, BGBl. I, S. 227
- [8] Labitzky, W.; Gierig, M.: Mineralische Beschichtungen in Trinkwasserbehältern – Probleme und Lösungsansätze. Instandhaltung – Fertigteilbauweise (Wassertechnisches Seminar 17)/Wilderer, P. [u.a.] (Hrsg.). Technische Universität München, München, 1992 (Berichte aus der Wassergüte- und Abfallwirtschaft Technische Universität München 112), S. 51–68
- [9] Reardon, E. J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. Cement and Concrete Research 20 (1990), H. 2, S. 175–192
- [10] Zement-Taschenbuch 2002. Verein Deutscher Zementwerke (Hrsg.), Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2002
- [11] Holleman, A. F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 91.-100. Aufl., De Gruyter, Berlin, 1985

therefore superimposed on the natural diffusion-controlled leaching [17]. The consequence is increased surface corrosion with increasing water pressure which corresponds with the observed softening of very porous coating mortar in the lower regions of drinking water reservoirs.

If porous mortar has a more impermeable layer on the surface, e.g. as a result of water glass impregnation or the like, then the leaching process described concentrates on the small faults in this layer, from where it advances radially (see Figure 12). This is the explanation for the occurrence and propagation of the spotted corrosion.

A relatively strong electric field had the effect of increasing the leaching rates somewhat during the hydrolysis tests; however, this effect was substantially less than the effect of fluctuating pressure.

6 Practical implementation of the results

The results were used to derive technical specifications for the $(w/c)_{eq}$, the porosity of the fresh and hardened mortar and the strength which will ensure that the cement-bonded construction materials in the drinking water sector are highly durable (see Table 3). The practical suitability of the technical specifications has been tested successfully in conjunction with quality assurance measures for execution of the construction work when repairing tanks.

The DVGW [German Gas and Water Association] recommends that the specifications listed in Table 3 should be taken into account for future tenders and during the execution of construction work for cement mortar facings in drinking water tanks. These specifications were first published as Technical Communication No. 65/2001 [24] and will later also be included in the DVGW Worksheets W 300 [25] and W 312 [6].

- [12] Clark, D. E.; Zoitos, B. K.: Corrosion of glass, ceramics and ceramics superconductors. Noyes Publications, Park Ridge, 1992
- [13] Wasserversorgungstechnik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. DVGW-Schriftenreihe, Nr. 205/Deutscher Verein des Gas- u. Wasserfaches, DVGW (Hrsg.). Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft, Bonn, 1989
- [14] Tillmans, J.: Über die kohlensauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Der Gesundheitsingenieur 35 (1912), H. 34, S. 669–677
- [15] Herb, S.: Ursachen und Folgen vermehrter Biofilmbildung auf mineralischen Oberflächen in Trinkwasserbehältern. Dissertation Gesamthochschule Duisburg, 1999. Siehe auch: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, TU München, Nr. 149, 1999
- [16] Wassertechnisches Seminar: 20, 22, 25 München/Wilderer, Peter A. Merkl, Gerhard (Hrsg.). TU München, Lehrstuhl f. Wassergüte und Abfallwirtschaft, Garching
- [17] Boos, P. Herstellung dauerhafter zementgebundener Oberflächen im Trinkwasserbereich – Korrosionsanalyse und technische Grundanforderungen. Dissertation Universität Münster, 2002
- [18] Schoenen, D.: Zementmörtelbeschichtungen in Trinkwasserbehältern Entstehung fleckenförmiger Zerstörung. beton 49 (1999) H. 1, S. 12–16
- [19] Boos, P.; Grube, H.: Dauerhafte zementgebundene Oberflächen in Trinkwasserbehältern. gwa (2002) 82, S. 543–553
- [20] Grube, H.; Boos, P.: Dauerhafte Oberflächen aus Beton oder aus zementgebundenen Beschichtungen in Trinkwasserbehältern 25. Wassertechnisches Seminar, "Wasserversorgung in der Zukunft und unter besonderer Berücksichtigung der Wasserspeicherung", Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, TU München, H. 163, 2001, S. 61–114
- [21] Müller, R. O.: Potentialmessungen f
 ür die Beurteilung von Reservoiren und Becken von Abwasserreinigungsanlagen, SIA, Dokumentation D 0126, S. 53–60, 1995
- [22] DIN 1045 1988-07. Beton und Stahlbeton: Bemessung und Ausführung
- [23] Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb, 2001: Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen
- [24] Technische Mitteilung Nr. 65/2001: Herstellung dauerhafter Oberflächen in Trinkwasserbehältern aus zementgebundenen Mörteln
- [25] DVGW-Arbeitsblatt W 300 E: Technische Regel Wasserspeicherung: Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung von Wasserbehältern in der Trinkwasserversorgung (Entwurf 2002)